

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-245660

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)12月5日

C 08 L 29/14
C 08 K 5/07

CAM

6946-4J
6681-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 可塑剤含有の熱可塑性ポリビニルブチラール成形材料の対ガラス接着力を低下させる方法

⑯ 特 願 昭60-98152

Applicant

⑰ 出 願 昭60(1985)5月10日

優先権主張

⑱ 1984年5月12日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3417654.3

㉑ 発 明 者 クルト・フオック ドイツ連邦共和国、バート・ゾーデン・アム・タウヌス、フックスホール、21

㉒ 発 明 者 ハンス・デーテル・ヘルマン ドイツ連邦共和国、バート・ゾーデン・アム・タウヌス、アム・グツハスバウ、7

㉓ 発 明 者 クラウス・フアビアン ドイツ連邦共和国、クリフテル、ドロツセルヴエーク、11

㉔ 出 願 人 ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、フランクフルト、アム・マイン(番地無し)

㉕ 代 理 人 弁理士 江崎 光好 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

可塑剤含有の熱可塑性ポリビニルブチラール成形材料の対ガラス接着力を低下させる方法

2. 特許請求の範囲

- 成形材料の各成分を金属化合物の群の内の接着力低下剤と混合することによつて可塑剤含有の熱可塑性ポリビニルブチラール成形材料の対ガラス接着力を低下させるに当つて、接着力低下剤としてエノール化可能なβ-ジケトン類と元素の周期律表の第ⅠA、ⅡA、ⅢA、ⅣAおよびⅤB族の金属との金属塩および/または金属キレートまたはこれら化合物の混合物を用いることを特徴とする、上記可塑剤含有の熱可塑性ポリビニルブチラール成形材料の対ガラス接着力を低下させる方法。
- 接着力低下剤としてエノール化可能なβ-ジケトン類のマグネシウム塩および/またはマグネシウムキレートを用いる特許請求の

範囲第1項記載の方法。

- 接着力低下剤としてアセチルアセトンの金属塩および/または金属キレートを用いる特許請求の範囲第1項または第2項記載の方法。
- 接着力低下剤を可塑剤含有ポリビニルブチラールを基準として0.003〜0.3重量%の量で使用する特許請求の範囲第1〜3項のいずれか1つに記載の方法。
- 接着力低下剤を場合によつては溶剤あるいは溶解放剤の併用下に可塑剤に溶解して用いる特許請求の範囲第1〜4項のいずれか1つに記載の方法。
- β-ジケトンの金属塩および/または金属キレートを他の普通の接着力低下剤および場合によつては別の普通の添加物と一諾に用いる特許請求の範囲第1〜5項のいずれか1つに記載の方法。
- 成形材料がフィルムである特許請求の範囲第1〜6項のいずれか1つに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、接着力低下剤 (Antihaftungsmittel) としてエノール化可能な β -ジクトンの金属塩および／または金属キレートまたはこれら化合物の混合物を含有する低下された対ガラス接着力の可塑性含有熱可塑性ポリビニルブチラール成形材料、その製造方法並びにそれを複合ガラスの製造に用いることに関する。

複合安全ガラスは、合成樹脂フィルムより成る1枚以上の^{接合性}中間層と2枚以上の板ガラスで構成されている。合成樹脂より成る中間層は、積層された板ガラスが衝突の際に貫通されずそしてこの衝突において生ずるガラス破片が付着したまゝであるという目的を満足させる。

複合安全ガラスの貫通強度はガラスに対するフィルムの接着力の1つの役割であるので、その都度の要求に応じる貫通強度を達成する為に対ガラス接着力を一定範囲内に調整することが必要である。

この接着力が強過ぎる場合には、衝撃の影響下にフィルムはガラスから離れずに、ガラスの

割れ目の所で局部的な過剰伸張によつて裂ける。対ガラス接着力が弱過ぎる場合には、ガラス破片がフィルムから離れてしまう。

適正に調整された対ガラス接着力の場合にのみ、フィルムは、ガラスの割れ目の所で過剰伸張を生ずることなく且つそれ故にガラス破片が割れてしまうことなく衝突エネルギーがフィルムによつて消失され得る様にガラスから離れる。

久しい以前から複合安全ガラスの為の中間層として実証されている可塑性含有ポリビニルブチラールフィルムの対ガラス接着力は一般に強過ぎる。強過ぎる接着力のフィルムの場合に對ガラス接着力は水の添加によつて最も容易に低下されることは公知である。強い接着力のフィルムの場合には、フィルム接着力を低下させる為に0.8重量%より多い水含有量が必要とされる。しかしながらこれ程に高い水含有量は複合体中に気泡の形成を望ましくない程に促進させる。

更に、種々のアルカリ金属塩、アルカリ土類

金属塩およびその他の金属塩の添加によつて対ガラス接着力を低下させることが公知である。アルカリ反応性カリウム化合物、例えば水酸化カリウム、酢酸カリウムまたは、例えばドイツ特許第1,289,261号明細書に對ガラス接着力を低下させる為に記載されている如きカリウム塩が特に有利であることが実証されている。

度々、接着力低下剤としてモノ-およびジカルボン酸のマグネシウム塩も挙げられている。例えば米国特許第3,249,487号および第3,249,490号には種々のカルボン酸のマグネシウム塩が記されている。

更に、好ましい接着力低下剤には、例えばドイツ特許出願公開第2,646,280号明細書に記されている如きベキタイン類並びにベキタイン構造を有するその他の化合物がある。

上記の化合物は、可塑性化ポリビニルブチラールフィルムに對ガラス接着力を選択的に低下させそしてそれ故にこの種のフィルムで製造された複合ガラスの貫通強度を高めるのに、若

干の場合非常に適している。

しかし上記の全ての接着力低下剤は重合体／可塑性剤-混合物中に決して容易に均一に分散され得ないことで互に共通している。この場合、水溶液より成る接着力低下剤をポリビニルブチラール上で乾燥させるのが最も有利な方法である。しかし従来技術によると脱製のフィルムまたはガラスを、複合ガラスの製造前に接着力低下剤溶液で処理することも可能である。更に接着力低下剤を溶液状態で可塑性剤に添加することも既に開示されている。しかし一般に接着力低下剤は可塑性剤から分離してしまう。多くの場合短時間の間にしか使用できない不安定な懸濁物が生ずる。

それ故に、他の処理をすることなしに可塑性剤に必要な濃度で溶解するかまたは接着力低下剤が分離されることなしに溶液状態で可塑性剤に添加することのできる接着力低下剤を見出すことが、本発明に導びく研究の目的であつた。

本発明者は驚ろくべきことに、エノール化可

能な β -ジクトン類の金属塩および／または金属キレートがこの条件を満足しそして優れた接着力低下効果を奏し得ることを見出した。

原則として、エノール化可能な β -ジクトン類から製造できるあらゆる金属化合物が適している。特に β -ジクトン類と元素の周期律表の第ⅠA、ⅡA、ⅢA、ⅣAおよびⅤB族の金属との塩あるいは金属キレートを用いるのが特に好ましい。これらの内ではマグネシウム化合物が特に有利であり、その際アニオン成分として任意のエノール化可能な β -ジクトン類、例えば1,3-ジオキソ-1-フェニルヘキサン、2,4-ジオキソ-3-メチルペンタンまたはアセチルアセトンを用いることができる。

有利な金属には例えばカリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、亜鉛および錫がある。マグネシウムが特に有利である。

本発明の^{力低下}接着剤の製造は公知の方法で行なうことができる。

それ故に本発明の対象は、成形材料の各成分

を金属化合物の群の内の接着力低下剤と混合することによつて可塑性含有熱可塑性ポリビニルブチラール成形材料の対ガラス接着力を低下させるに当つて、接着力低下剤としてエノール化可能な β -ジクトン類と元素の周期律表の第ⅠA、ⅡA、ⅢA、ⅣAおよびⅤB族の金属との金属塩および／または金属キレートまたはこれら化合物の混合物を用いることを特徴とする、上記可塑性含有熱可塑性ポリビニルブチラート成形材料の対ガラス接着力を低下させる方法である。

可塑性含有熱可塑性ポリビニルブチラール成形材料はフィルムであるのが有利であり得る。

それ故に本発明の対象は更に、複合ガラスを製造する為に用いる、本発明に従つて低下された対ガラス接着力を有する可塑性ポリビニルブチラールフィルム並びに本発明に従つて低下された対ガラス接着力を有する可塑性含有熱可塑性ポリビニルブチラール-フィルムを^{接合}接合用層として含む複合ガラスである。

本発明の接着力低下剤は、有利には、少なくとも溶剤あるいは溶解化剤の存在下に可塑性と一諸にされて長時間安定している透明な溶液に成る。

上記金属のアセチルアセトナートを用いるのが有利である。かかるアセチルアセトナートのいくつかは例えばウルマンス・エンサイクロペデ・デア・テヒニシエン・シエミーエ

(Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie)、第4版第14巻(1977)、第215頁に記されている。マグネシウムアセチルアセトナートを接着力低下剤として用いるのが特に非常に有利である。

必要とされる接着力低下剤濃度は、ポリビニルブチラルの種類、特にこの重合体中のビニルアルコール単位の含有量、更には可塑性の種類および用いるガラスの品質に依存している。一般にこの濃度は可塑性含有ポリビニルブチラルを基準として0.003と0.3重量%との間にあるのが好ましい。0.01~0.2重量%の接

着力低下剤濃度を用いるのが特に有利である。

重合体としては原則として、接合用フィルムを製造するのに適するあらゆるポリビニルブチラルを用いることができる。これには例えば殊に15~28重量%、特に16~24重量%のビニルアルコール単位を含有し且つ殊に1~3重量%のビニルアセート単位を含有するものがある。ポリビニルブチラルは任意の方法、例えばドイツ特許第2,732,717号明細書の方法によつて製造することができる。

用いるべき重合体の粘度は通例の範囲内である。粘度が5重量%濃度のエタノール溶液で23℃のもとで測定して30~200 mPa.sである(DIN 53015に従つて測定)ポリビニルブチラルが特に適している。

接着力低下剤は加工前または-中に任意の方法で重合体あるいは重合体/可塑性-混合物と混合することができる。接着力低下剤を直接的に可塑性に、好ましくは0.05重量%(重合体/可塑性-混合物を基準とする)以下の濃度で

溶解するのが特に有利である。この他に有利な実施形態は、可塑剤と混和し得る溶剤あるいは溶解化剤にアセチルアセトン^{アセト}を溶解し、そしてこの状態で可塑剤と一諸にし、その際に透明で安定な溶液を形成するものである。溶剤としては例えばアルコール、殊にメタノール、またはケトン類、殊にアセトンが適している。

更に、接着力低下剤を水溶液状態でまたは希釈剤なしに直接的にポリビニルブチラール中に導入することが可能である。接着力低下剤の添加後に、場合によつては^{使用す}用いられる溶剤が、フィルム^のの性質に悪影響を及ぼすことのない程の低い濃度で重合体／可塑剤-混合物中に存在していてもよい。しかしこの溶剤はフィルム用成分混合物を蒸発または脱気によつてフィルムに加工する前または該加工の際に除いてもよい。

用いる可塑剤成分は従来技術によつて公知のものである。殊に、維持されるべき条件のもとで、本発明に従つて用いられる重合体と相容性にある如き可塑剤を用いるのが有利である。例

えば、組み入れられた21~22重量%までのビニルアルコール単位を有する重合体にとつては、炭素原子数5~10の脂肪族線状-または-分岐カルボン酸のジ-、トリ-およびテトラエチレングリコールのエステルまたは炭素原子数4~10のアルコールのフタル酸エステルを用いることができる。ビニルアルコール単位の割合の多い重合体の場合には、相容性を改善する為にリン酸エステルを上記可塑剤との混合状態で用いるのが有利であり得る。

上述のトリエチレングリコール-エステルが特に有利である。

更に他の可塑剤、例えばアジピン酸-およびセバシン酸エステル並びにリン酸エステル等を単独でまたは相互の混合状態で用いることもできる。

重合体／可塑剤-混合物中の可塑剤濃度は殊に20~40重量%、特に25~35重量%（可塑剤含有ポリビニルブチラールを基準とする）である。27~30重量%の可塑剤濃度が

特に有利である。可塑剤濃度が低過ぎる場合には、混合物の加工性が悪影響を受け、可塑剤濃度が高過ぎる場合には度々、必要とされるフィルム強度がもはや達成されない。

重合体／可塑剤-混合物は本発明の接着力低下剤の他に別の接着力低下剤、例えば公知のカリウム-またはマグネシウム塩並びにベキタイン類およびレシチン、更には他の普通の添加物、例えば安定剤およびプロ^{セシ}シク化防止剤を普通に用いられる濃度、例えば混合物を基準として0.01~1重量%含有していてもよい。重合体、可塑剤および添加物は公知の様にカレンダー成形機または押出成形機で好ましくは0.3~1.5mmの厚さのフィルムに加工することができる。

製造された複合ガラス用フィルムは、場合によつては約0.2~0.8重量%の水分含有量に調整するのに必要とされる空調処理の後に、板ガラスを用いて普通に行なわれる方法で複合体に加工する。水分含有量の調整は、水分が対ガラス接着力を更に低下させるので望まれている。

加工時に気泡の形成を回避する為には、上記の水分濃度を超えるべきでない。

複合ガラスを製造する場合、フィルムを例えば1~3mmの厚さの板ガラスの間に置きそして60~100℃のもとで圧縮して予備複合体とする。このものから例えばオートクレーブ中で120~160℃、8~16 barのもとで最終的複合体を製造する。後に挙げる実施例に記載の試験においては複合体の製造前に板ガラスを脱塩水にて洗浄してある。

品質の試験の為に複合ガラスを広範な試験プログラムに委ねる。

複合体の品質、特に対ガラス接着力を評価する為に、度々いわれるプメル試験（Pummel test）が用いられる。この場合複合ガラスを-18℃に冷却し、金属基体上に置きそして500gの重さのハンマーで粉砕する。この時にフィルムから剝離するガラスの量に相応して、0（接着力なし）と10（完全な接着力）との間のプメル値で複合体を評価する。この試験の

説明は、英國特許第1093846号にある。

対ガラス接着力は、ドイツ特許出願公開第3038449号明細書に記載されている剪断試験によつて測定する。後記実施例において実施した測定では、脱塩水で洗浄した3mmの厚さのフロートガラスと各実施例に記した厚さのポリビニルブチラールフィルムとの複合細片を用いる。この細片は約100×15mmの寸法を有し各引張試験の前に正確に測定されている剪断変形すべき複合体系面は約15×7mmの寸法を有している。

複合体細片はウォールベルト(Wolpert)社ルドビシヤヘン(Ludwigshafen)の市販の装置で200cm/分の速度で引裂く。

最適な剪断強度——これの調整で耐衝撃性の複合ガラスがもたらされる——は一般に1.5～5MPa、殊に2～4MPaである。特に有利な範囲は2.5～3.5MPaである。この場合高い強度のフィルムは低い強度のフィルムよりも僅かに高い剪断強度を何ら害なく示し得る。このこと

のトリエチレングリコール-ジ-(2-エチル酪酸)-エステル(後者の2つの重量%表示は、ポリビニルブチラートとトリエチレングリコール-ジ-(2-エチル酪酸)-エステルとの混合物を基準とする)と5分間混練する。この混練物試料から0.76mmの厚さのフィルムをプレス成形により得、これを空調処理後に3mmの厚さのフロートガラスとオートクレーブ中で加工して複合安全ガラスとする。剪断強度試験の結果を第1表に総括掲載する。

同時に、第1表にマグネシウムアセチルアセトナートを加えずに同様な実験で得られるブラック試験値が一括に記してある。

で同時に、破砕時にガラスがはがれる危険が減少する。

実地にとつて最も重要な試験方法はDIN 52306(力学的方法)に従う球落下試験である。この試験の為に2枚の3mmの厚さのフロート板ガラスと約0.76mmの厚さの可塑剤含有ポリビニルブチラールフィルムとより成る約30×30cmの寸法の複合ガラスを製造する。この複合ガラスによつて2260gの重さの鋼鉄製球を用いて平均の破砕高さを測定する。この高さは試験した板ガラスの半分が破砕される高さである。

本発明を以下の実施例によつて更に詳細に説明する。

実施例 1

20.6重量%のビニルアルコール単位を含むポリビニルブチラールをレオコード-ニーマー中で140℃、50回転/分のもとで、0.01～0.08重量%のマグネシウムアセチルアセトナートが溶解含有されている29重量%

第1表

Mg-アセチルアセトナートの接着力低下作用

Mg-アセチルアセトナートの割合 (重量%:ポリビニルブチラールと可塑剤との混合物を基準とする)	剪断強度 (MPa)	破砕高さ (m)	MFI ⁺)	
			10/ 150℃	2.16/ 190℃
0.000	6.51	3.40	5.11	3.80
0.010	5.39	3.90	7.35	4.46
0.015	4.34	4.50	7.26	4.62
0.020	4.19	4.90	7.21	4.25
0.040	3.38	6.60	7.39	4.12
0.080	3.15	7.15	6.67	3.98

+) MFI = 溶融流動指数 (kg/℃)

実施例 2

20.6重量%のビニルアルコール単位含有量を有するポリビニルブチラールと29重量%の可塑剤成分との混合物を実施例1に相応して製造する。この可塑剤は、可塑剤中に直接的に溶

解されているそれぞれ0.01および0.015重量%（混合物を基準とする）のマグネシウムアセチルアセトナートを含有するトリエチレングリコール-ジ（2-エチル酪酸）-エステルで構成されている。可塑剤／マグネシウムアセチルアセトナート-溶液は無色透明である。

それぞれの混合物を170℃のもとで押出成形し、~~2.0, 2.6 mmの厚さのフィルムを得~~、次いでプレス成形する。3 mmの厚さのフロート板ガラスを用いてこのものから製造される複合安全ガラスは第2表にブランク試験との比較下に総括掲載された性質を有している。

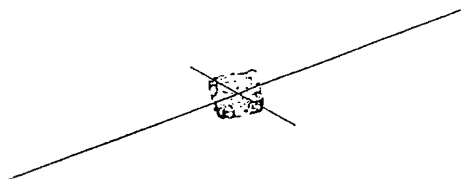
第2表

Mg-アセチルアセトナートの接着力低下作用

Mg-アセチルアセトナートの割合（重量%：ポリビニルブチラールと可塑剤との混合物を基準とする）	剪断強度（MPa）	破砕高さ（m）
0.000	5.45	3.5
0.010	4.53	4.0
0.015	3.74	5.0

のポリビニルブチラールと2.9重量%の可塑剤成分とより成る混合物を実施例1と同様に製造する。可塑剤は0.03重量%（混合物を基準とする）の透明に溶解したマグネシウムアセチルアセトナートを加えたトリエチレングリコール-ジ（オエナート酸）-エステルより成る。マグネシウムアセチルアセトナートを添加せずに同様にして混合物を製造する。

それぞれの混合物から170℃のもとで0.76 mmの厚さのフィルムを押出成形し、これを^{2.4mm}3 mmの厚さのフロート板ガラスと一緒に加工して複合ガラスとする。これら複合ガラスの性質を第3表に総括掲載する。



実施例3

重合体／可塑剤-混合物を製造する前に可塑剤中に0.015重量%のマグネシウムアセチルアセトナートの他に更に0.1重量%のH365D⁺並びに0.2重量%のチヌビン（Tinuvin）P⁺⁺が直接的に溶解されることを除いて、実施例2を繰り返す。この混合物を170℃のもとでフィルムに押出成形する。このフィルムから得られる複合ガラスは透明であり、2260 gの重さの鉄鋼球を用いる球落下試験で5.13 mの平均破砕高さを示す。

接着力低下剤および安定剤を添加せずに、その他は同じ条件のもとで4.20 mの平均破砕高さが得られる。

⁺) H365D = ヘキスト・アー・ゲー（Hoechst

AG）の市販の熱安定剤

⁺⁺) チヌビンP = チバ・ガイギ（Ciba-Geigy）

社の市販の光安定剤

実施例4

2.0.2重量%のビニルアルコール単位含有量

第3表

Mg-アセチルアセトナートの接着力低下作用

Mg-アセチルアセトナートの割合（重量%：ポリビニルブチラールと可塑剤との混合物を基準とする）	剪断強度（MPa）	破砕高さ（m）
0.000	7.35	3.60
0.030	3.40	4.50

代理人 江崎光好

代理人 江崎光史

特開昭60-245660(フ)

第1頁の続き

②発明者

ヨアヒム・エビヒト

ドイツ連邦共和国、フランクフルト・アム・マイン 90、
フラウエンロープストラーセ、76アー

